

**POLYMER COMPOSITION AND COMPOSITE MEMBRANE**

**Patent number:** JP2002037966  
**Publication date:** 2002-02-06  
**Inventor:** GOTO KOHEI; MASAKA FUSAZUMI  
**Applicant:** JSR CORP  
**Classification:**  
**- international:** *C08G61/12; C08L27/18; C08L27/22; C08L65/00; C09D127/18; C09D165/00; H01B1/06; H01B1/12; H01G9/025; H01G9/028; C08G61/00; C08L27/00; C08L65/00; C09D127/18; C09D165/00; H01B1/06; H01B1/12; H01G9/022; (IPC1-7): C08L27/18; C08G61/12; C08L27/22; C08L65/00; C09D127/18; C09D165/00; H01B1/06; H01B1/12; H01G9/025; H01G9/028*  
**- european:**  
**Application number:** JP20000220273 20000721  
**Priority number(s):** JP20000220273 20000721

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002037966**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composite membrane, keeping gas blocking tendency without impairing proton conductivity and also having improved tenacity compared to a membrane composed only of a sulfonated polyarylene. **SOLUTION:** This polymer composition comprises mainly (A) a tetrafluoroethylene copolymer having proton conductivity, (B) a sulfonated polyarylene and (C) an organic solvent, and the composite membrane is obtained by casting and drying the polymer composition.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37966

(P2002-37966A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 27/18		C 0 8 L 27/18	4 J 0 0 2
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
C 0 8 L 27/22		C 0 8 L 27/22	4 J 0 3 8
65/00		65/00	5 G 3 0 1
C 0 9 D 127/18		C 0 9 D 127/18	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-220273 (P2000-220273)

(22) 出願日 平成12年7月21日 (2000.7.21)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 真坂 房澄

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体組成物および複合膜

(57) 【要約】

【課題】 プロトン伝導性を損なうことなく、ガス遮断性を維持し、さらにスルホン化ポリアリーレンのみからなる膜に比べて靱性を改善した複合膜を提供する。

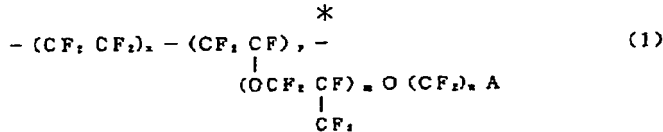
【解決手段】 (A) プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体、(B) スルホン化ポリアリーレン、および (C) 有機溶媒を主成分とする重合体組成物、ならびに、この重合体組成物を流延・乾燥して得られる複合膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体、(B) スルホン化ポリアリーレン、および(C) 有機溶媒を主成分とする重合体組成物。

\*【請求項2】 (A) プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体が式(1)で表される構造単位からなる請求項1記載の重合体組成物。

【化1】



【一般式(1)中、xは1~30の数、yは10~2, 000の数、mは0~10の数、nは1~10の数、Aは-SO<sub>2</sub>、Zまたは-COOZ(ここで、Zは水素原子またはアルカリ金属原子である)を示す。】

10※【請求項3】 (B) スルホン化ポリアリーレンが式(2)で表される構造単位からなる重合体のスルホン化物である請求項1記載の重合体組成物。

【化2】



【一般式(2)中、Xは-CQQ'- (ここで、Q、Q'は同一または異なり、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリーレン基を示す)で表される基およびフルオレニレン基の群から選ばれる基であり、R<sup>1</sup>~R<sup>36</sup>は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基を示し、Yは-O-, -CO-, -COO-, -CONH-および-SO<sub>2</sub>-基の群から選ばれる基であり、pは0~100モル%, qは0~100モル%, rは0~100モル%, sは0~100モル%(ただし、p+q+r+s=100モル%), tは0か1である。】

【請求項4】 (A) 成分が5~90重量%、(B) 成分が95~10重量%【ただし、(A)+(B)=100重量%】である請求項1~3いずれか1項記載の重合体組成物。

【請求項5】 請求項1~4いずれか1項記載の重合体組成物を基体に塗布し、乾燥してなる複合膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エラストマー状のプロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体、スルホン化ポリアリーレンおよび有機溶媒を主成分とする重合体組成物、およびこの組成物から得られ、プロトン伝導性を損なうことなく、ガス遮断性を維持しつつ、スルホン化ポリアリーレンからなる膜の強度や靱性を改善した複合膜に関する。

【0002】

【従来の技術】電解質は、通常、(水)溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これを固体系に置き替えていく傾向が高まってきている。その第1の理由としては、例えば、上記の電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さであり、第2の理由としては、堅薄短小・高電力化への移行である。従来、プロトン伝導

性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなるものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0003】一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフィオン(デュボン社製)を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーフルオロアルキルカルボン酸ポリマーや、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー[Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492 (1993), Polymer Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p. 735~736 (1994), Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993)]などの有機系ポリマーが挙げられる。

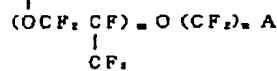
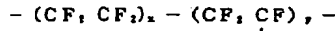
【0004】これら有機系ポリマーは、通常、フィルム状で用いられるが、溶媒に可溶性であること、または熱可塑性であることを利用し、電極上に伝導膜を接合加工できる。しかしながら、これら有機系ポリマーの多くは、プロトン伝導性がまだ充分でないことに加え、耐久性や高温(100℃以上)でのプロトン伝導性が低下してしまうことや、湿度条件下の依存性が大きいこと、あるいは電極との密着性が充分満足のいくものとはいえなかったり、含水ポリマー構造に起因する稼働中の過度の膨潤による強度の低下や形状の崩壊に至るという問題がある。したがって、これら有機系ポリマーは、上記の電気・電子材料などに応用するには種々問題がある。

【0005】さらに、米国特許第5,403,675号

明細書では、スルホン化された剛直ポリフェニレン（すなわち、ポリアリーレン構造を主成分とするスルホン化物）からなる固体高分子電解質が提案されている。このポリマーは、芳香族化合物を重合して得られるフェニレン連鎖からなるポリマー（同明細書カラム9記載の構造）を主成分とし、これをスルホン化剤と反応させてスルホン酸基を導入している。しかしながら、スルホン酸基の導入量の増加によって、プロトン伝導度も向上するものの、得られるスルホン化ポリマーの機械的性質を著しく損なう結果となる。そのため、優れた機械的性質を維持し、かつプロトン伝導性を発現する適正なスルホン化濃度を調整する必要がある。実際、このポリマーでは、スルホン化反応が進行しやすく、適正なスルホン酸基の導入量を制御するのは非常に困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の\*



【0009】【式（1）中、xは1～30の数、yは10～2,000の数、mは0～10の数、nは1～10の数、Aは-SO<sub>2</sub>、Zまたは-COOZ（ここで、Zは水素原子またはアルカリ金属原子である）を示す。】

また、（B）スルホン化ポリアリーレンとしては、下記※



【0011】【式（2）中、Xは-CQQ'-（ここで、Q、Q'は同一または異なり、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す）で表される基およびフルオレニレン基の群から選ばれる基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>16</sup>は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基を示し、Yは-O-、-CO-、-COO-、-CONH-および-SO<sub>2</sub>-基の群から選ばれる基であり、pは0～100モル%、qは0～100モル%、rは0～100モル%、sは0～100モル%（ただし、p+q+r+s=100モル%）、tは0か1である。】

さらに、重合体組成物中の（A）～（B）成分の割合は、（A）成分が5～90重量%、（B）成分が95～100重量%【ただし、（A）+（B）=100重量%】であることが好ましい。次に、本発明は、上記重合体組成物を基体に塗布し、乾燥してなる複合膜に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の重合体組成物は、エラストマー状の（A）プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体と、樹脂状の（B）スルホン化ポリアリーレンと、（C）有機溶媒とを主成分とした、溶液

\*技術的課題を背景になされたもので、プロトン伝導性を損なうことなく、ガス遮断性を維持し、さらにスルホン化ポリアリーレンからなる膜の強度や靱性を改善することができるスルホン化ポリアリーレン系の重合体組成物、およびこの組成物から得られる複合膜を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、（A）プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体、（B）スルホン化ポリアリーレン、および（C）有機溶媒を主成分とする重合体組成物に関する。ここで、（A）プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体としては、下記式（1）で表される構造単位からなるものが好ましい。

【0008】

【化3】

(1)

※式（2）で表される構造単位からなる重合体のスルホン化物が好ましい

【0010】

【化4】

30 が均質化した重合体組成物から、プロトン伝導性を損なうことなく、ガス遮断性を維持しつつ、スルホン化ポリアリーレンからなる膜の強度・靱性を改善した複合膜を得るものである。

【0013】重合体組成物

本発明の重合体組成物は、（A）プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体、（B）スルホン化ポリアリーレンおよび（C）有機溶媒を主成分とする。

【0014】（A）プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体；（A）成分としては、例えば、上記式（1）で表されるプロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体である。このプロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体は、例えば、テトラフルオロエチレンと末端にスルホンフルオリド基を有するパーフルオロビニルエーテルの共重合体を加水分解してスルホン酸基としたスルホン化ポリマー、あるいは、このスルホン酸基の一部または全部がカルボキシル基に置換された形のカルボキシル化ポリマーである。上記一般式（1）中、xは1～30、好ましくは1～20の数、yは10～2,000、好ましくは100～1,000の数、mは0～10、好ましくは0～5の

数、 $n$ は1~10、好ましくは1~5の数である。ここで、 $x$ が1未満では、水溶性となってしまう。一方、30を超えると、プロトン伝導度が低下する。また、 $y$ が10未満では、プロトン伝導度が低下する。一方、2,000を超えると、機械的強度が低下する。さらに、 $m$ が10を超えると、プロトン伝導度が低下する。さらに、 $n$ が5を超えると、プロトン伝導度が低下する。また、上記式(1)中、 $A$ は、 $-SO_3$ 、 $Z$ または $-COOZ$ であり、ここで、 $Z$ は、水素原子またはナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属原子である。

【0015】(A)プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体中のイオン交換容量は、0.7~1.5 meq/g、好ましくは0.8~1.2 meq/gである。

【0016】(A)成分の具体例としては、米国・デュポン社製のナフィオン( $x=5\sim13$ 、 $y=1$ 、000、 $m\geq1$ 、 $n=2$ 、イオン交換容量=0.91 meq/g、 $A=-SO_3H$ )、米国・ダウケミカル社製の通称Dow膜( $m=0$ 、 $n=2$ 、イオン交換容量=0.8 meq/g、 $A=-SO_3H$ )、旭化成工業(株)製のアシベックス(Acipex)( $x=1.5\sim14$ 、 $m=0\sim3$ 、 $n=2\sim5$ 、イオン交換容量=0.9~1.0 meq/g、 $A=-SO_3H$ 、 $-COOH$ )、旭硝子(株)製のフレミオン(Flemion)( $m=0\sim1$ 、 $n=1\sim5$ 、イオン交換容量=0.9 meq/g、 $A=-COOH$ )などが挙げられる。

【0017】(B)スルホン化ポリアリーレン；本発明の組成物を構成する(B)成分は、好ましくは上記式

(2)で表されるポリアリーレンをスルホン化したスルホン化物である。ここで、ポリアリーレンは、上記式(2)で表される繰り返し構造単位を有する。以下、式(2)において、 $p$ で括られた構造単位を「構造単位 $p$ 」、 $q$ で括られた構造単位を「構造単位 $q$ 」、 $r$ で括られた構造単位を「構造単位 $r$ 」、 $s$ で括られた構造単位を「構造単位 $s$ 」ともいう。

【0018】上記式(2)中、 $X$ は、 $-CQ_2Q'-$ (ここで、 $Q$ 、 $Q'$ は同一または異なり、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリーール基を示す)で表される基およびフルオレニレン基の群から選ばれる基である。ここで、 $Q$ 、 $Q'$ のうち、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチレン基などが、またアリーール基としては、フェニル基、ピフェニル基、トリル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。上記式(2)中、 $R^1\sim R^5$ は、同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、1価の有機基(例えば、ハロゲン化アルキル基、またはポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基)を示す。 $R^1\sim R^5$ 中、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げら

れる。また、ハロゲン原子としては、フッ素が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられる。さらに、ポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基としては、例えばアリーールオキシ、アリーールオキソ、アリーールチオカルボニル、アリーールオキシカルボニル、アリーールチオ、アリーールスルホンなどが挙げられる。これらは、また、2つ以上の官能基を含む1価の有機基、例えばアリーールオキシアリーールオキソ、アリーールオキシアリーールスルホン、アリーールチオアリーールオキソなどが挙げられる。さらに、これらは、アリーール基の代わりに、アルキル基、アルキルアリーール基、アリーールアルキル基に代えて用いてもよい。さらに、上記式(2)中、 $Y$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、および $-SO_2-$ 基の群から選ばれた少なくとも1種であり、 $p$ は0~100モル%、 $q$ は0~100モル%、 $r$ は0~100モル%、 $s$ は0~100モル%(ただし、 $p+q+r+s=100$ モル%)、 $t$ は0か1である。]

【0019】式(2)において、構造単位 $p$ を構成するモノマー(以下「モノマー $p$ 」ともいう)としては、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロベニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロベニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジフルオロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロベニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロベニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、

2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フル  
 フォロフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(p  
 -トリルスルフォニロキシフェニル)プロパン、2, 2  
 -ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフ  
 ェニル)プロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォ  
 ニロキシ-3-プロベニルフェニル)プロパン、2, 2-  
 ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチル  
 フェニル)プロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフ  
 ォニロキシ-3-メチルフエニル)プロパン、2, 2-  
 ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチル 10  
 フェニル)プロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフ  
 ォニロキシ-3-プロベニルフェニル)プロパン、ビス  
 (p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニ  
 ル)プロパン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-  
 3, 5-ジフルオロフェニル)プロパン、9, 9-ビス  
 (4-メチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、  
 9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチ  
 ルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルス  
 ルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフエニル)フルアレ  
 ン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3- 20  
 プロベニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-  
 メチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フル  
 オレン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチ  
 ルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルス  
 ルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフエニル)ジフェ  
 ニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-ブ  
 ロベニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチ  
 ルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェ  
 ニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5- 30  
 ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス  
 (4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニ  
 ル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォ  
 ニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビ  
 ス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビ  
 ス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフエニ  
 ル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,  
 5-ジメチルフエニル)メタン、ビス(4-メチルス  
 ルフォニロキシ-3-プロベニルフェニル)メタン、ビス  
 (4-メチルスルフォニロキシフェニル)トリフルオ  
 ロメチルフエニルメタン、ビス(4-メチルスルフォ  
 ニロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ト  
 リフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサ  
 フルオロプロパン、ビス(4-トリフルオロメチルス  
 ルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-トリフル  
 オロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニル  
 メタン、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォ  
 ニロキシ-3-メチルフエニル)ヘキサフルオロプロ  
 パン、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォ  
 ニロキシ-3-プロベニルフェニル)ヘキサフルオロ  
 プロパン、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスル 50

ロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロ  
 ロパン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスル  
 フォニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-  
 トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェ  
 ニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメ  
 チルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フル  
 オレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスル  
 フォニロキシ-3-ブロベニルフェニル)フルオレン、  
 9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキ  
 シ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(4-トリ  
 フルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニ  
 ル)ジフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチ  
 ルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェ  
 ニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォ  
 ニロキシ-3-ブロベニルフェニル)ジフェニルメタン、  
 ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-  
 フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-トリ  
 フルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロ  
 フェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-トリ  
 フルオロメチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェ  
 ニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメ  
 チルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フル  
 オレン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニ  
 ロキシフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオロメ  
 チルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、  
 ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-  
 ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオ  
 ロメチルスルフォニロキシ-3-ブロベニルフェニル)メ  
 タン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロ  
 キシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメ  
 タン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニ  
 ロキシフェニル)、  
 2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェ  
 ニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-フェ  
 ニルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-  
 フェニルスルフォニロキシフェニル)ジフェ  
 ニルメタン、2, 2-ビス(4-フェニルスルフォ  
 ニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフル  
 オロプロパン、2, 2-ビス(4-フェ  
 ニルスルフォニロキシ-3-ブロベニルフェ  
 ニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-  
 ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-  
 ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロ  
 パン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォ  
 ニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-  
 ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-  
 メチルフェニル)フルオレン、9, 9-  
 ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-  
 3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、  
 9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニ  
 ロキシ-3-ブロベニルフェニル)フル  
 オレン、9, 9-ビス(4-フェ  
 ニルスルフォニロキシ-3-フェ  
 ニルフェニル)フルオレン、  
 ビス(4-フェニルスルフォニ  
 ロキシ-3-メチルフェニル)ジ  
 フェニルメタン、ビス(4-  
 フェニルスルフォニル)

ロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロベニルフェニル) ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フルオレン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル) メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロベニルフェニル) メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル) トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル) フェニルメタン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル) メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルメタン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロベニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル) フルオレン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニルメタン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル) メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロベニルフェニル) メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル) 40

ル) トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル) フェニルメタンなどを挙げることができる。上記モノマーpは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0020】また、式(2)において、構造単位qを構成するモノマー(以下「モノマーq」ともいう)としては、例えば、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジプロベニルビフェニル、4, 4'-ジプロモビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジプロモオクタフルオロビフェニル、4, 4'-メチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニル、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ビス(4-フルオロベンゼンスルフォニロキシ) ビフェニル、4, 4'-ジクロロ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジプロモ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジヨード-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、ビス(4-クロロフェニル) スルホン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノンなどを挙げることができる。上記モノマーqは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0021】さらに、式(2)において、構造単位rを構成するモノマー(以下「モノマーr」ともいう)としては、例えば、p-ジクロロベンゼン、p-ジプロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジプロモトルエン、2, 5-ジヨードトルエン、2, 5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロ-p-キシレン、2, 5-ジプロモ-p-キシレン、2, 5-ジヨード-p-キシレン、2, 5-ジクロロベンゾトリフルオリド、2, 5-ジプロモベンゾトリフルオリド、2, 5-ジヨードベンゾトリフルオリド、1, 4-ジクロロ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジプロモ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジヨード-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、2, 5-ジクロロ安息香酸、2, 5-ジプロモ安息香酸、2, 5-ジクロロ安息香酸メチル、2, 5-ジプロモ安息香酸メチル、2, 5-ジクロロ安息香酸-t-ブチル、2, 5-ジプロモ安息香酸-t-ブチル、3, 6-ジクロロフタル酸無水物などを挙げることができ、好ましくはp-ジクロロベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロベンゾトリフルオリド、2, 5-ジクロロベンゾフェノン、2, 5-ジクロロフェノキシベンゼンなどである。



11

【0022】また、上記モノマーrとしては、例えば、  
 m-ジクロロベンゼン、m-ジブロモベンゼン、m-ジ  
 ヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼ  
 ン、2,4-ジクロロトルエン、2,4-ジブロモトル  
 エン、2,4-ジヨードトルエン、3,5-ジクロロト  
 ルエン、3,5-ジブロモトルエン、3,5-ジヨード  
 トルエン、2,6-ジクロロトルエン、2,6-ジブロ  
 モトルエン、2,6-ジヨードトルエン、3,5-ジメ  
 チルスルフォニロキシトルエン、2,6-ジメチルスル  
 フォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフ  
 ルオライド、2,4-ジブロモベンゾトリフルオライ  
 ド、2,4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3,5  
 -ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジブロモ  
 トリフルオライド、3,5-ジヨードベンゾトリフルオ  
 ライド、1,3-ジブロモ-2,4,5,6-тетраф  
 лоробензен、2,4-ジクロロベンジルアルコー  
 ル、3,5-ジクロロベンジルアルコール、2,4-ジ  
 ブロモベンジルアルコール、3,5-ジブロモベンジル  
 アルコール、3,5-ジクロロフェノール、3,5-ジ  
 ブロモフェノール、3,5-ジクロロ-*tert*-ブトキシカ  
 ルボニロキシフェニル、3,5-ジブロモ-*tert*-ブトキ  
 シカルボニロキシフェニル、2,4-ジクロロ安息香  
 酸、3,5-ジクロロ安息香酸、2,4-ジブロモ安息  
 香酸、3,5-ジブロモ安息香酸、2,4-ジクロロ安  
 息香酸メチル、3,5-ジクロロ安息香酸メチル、3,  
 5-ジブロモ安息香酸メチル、2,4-ジブロモ安息香  
 酸メチル、2,4-ジクロロ安息香酸-*tert*-ブチル、  
 3,5-ジクロロ安息香酸-*tert*-ブチル、2,4-ジブ  
 ロモ安息香酸-*tert*-ブチル、3,5-ジブロモ安息香酸  
 -*tert*-ブチルなどを挙げることでもでき、好ましくはm-  
 ジクロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、3,5  
 -ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロ  
 ロベンゾトリフルオライド、2,4-ジクロロベンゾフ  
 ェノン、2,4-ジクロロフェノキシベンゼンなどであ  
 る。

【0023】さらに、式(2)において、構造単位sを  
 構成するモノマー（以下「モノマーs」ともいう）とし  
 ては、例えば、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイ  
 ル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロ  
 ベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4  
 -ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-  
 ビス(3-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、  
 4,4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエ  
 ーテル、4,4'-ビス(3-ヨードベンゾイル)ジフ  
 ェニルエーテル、4,4'-ビス(4-トリフルオロメ  
 チルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエー  
 テル、4,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォ  
 ニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-  
 ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェ  
 ニルエーテル、4,4'-ビス(3-メチルスルフォニロ  
 キシ 50

12

フェニル)ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0024】また、上記モノマーsとしては、例えば  
 4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニル  
 エーテル、3,4'-ビス(4-クロロベンゾイルア  
 ミ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロ  
 ベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-  
 ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,  
 4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニル  
 エーテル、3,4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミ  
 ノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブロモ  
 ベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-  
 ビス(3-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエー  
 テル、4,4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジ  
 フェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ヨードベンゾ  
 イルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3  
 -ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,  
 4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニル  
 エーテル、4,4'-ビス(4-トリフルオロメチルス  
 ルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3,  
 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ  
 フェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-  
 トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフ  
 ェニルエーテル、3,4'-ビス(3-トリフルオロメチ  
 ルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエー  
 テル、4,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェ  
 ニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-メチル  
 スルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,  
 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジ  
 フェニルエーテル、3,4'-ビス(3-メチルスルフ  
 オニロキシフェニル)ジフェニルエーテルなどが挙げら  
 れる。

【0025】さらに、上記モノマーsとしては、例えば  
 4,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフ  
 ェニルエーテル、4'-ビス(4-クロロフェニルスル  
 ホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロ  
 ロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,  
 4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェ  
 ニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブロモフェニルスル  
 ホニル)ジフェニルエーテル、4'-ビス(4-ブロモ  
 フェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-  
 ビス(3-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエ  
 ーテル、3,4'-ビス(3-ブロモフェニルスルホニ  
 ル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨード  
 フェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4'-  
 ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエ  
 ーテル、4,4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)  
 ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ヨードフェ  
 ニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-  
 ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ  
 フェニル)ジフェニルエーテル、4'-ビス(4-トリフ

10

20

50

【0028】さらに、上記モノマーsとしては、例えば、4, 4'-ビス〔(4-クロロフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-クロロフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニル

エーテル、4, 4'-ビス〔(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-  
 -ビス〔(3-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(4-クロ  
 ロフェニル)オクタフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-クロロフェニル)オクタフル  
 オロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス  
 〔(4-クロロフェニル)デカフルオロペンチル〕ジフェ  
 ニルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-クロロフェニ  
 ル)デカフルオロペンチル〕ジフェニルエーテル、4, 10  
 4'-ビス〔(4-ブプロモフェニル)テトラフルオロエ  
 チル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-ブ  
 ロモフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエ  
 テル、4, 4'-ビス〔(4-ブプロモフェニル)ヘキサ  
 フルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビ  
 ス〔(3-ブプロモフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕  
 ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(4-ブプロモフ  
 ェニル)オクタフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、  
 4, 4'-ビス〔(3-ブプロモフェニル)オクタフルオ  
 ロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(4  
 -ブプロモフェニル)デカフルオロペンチル〕ジフェニ  
 ルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-ブプロモフェニル)デ  
 カフルオロペンチル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-  
 ビス〔(4-ヨードフェニル)テトラフルオロエチル〕  
 ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-ヨードフ  
 ェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、  
 4, 4'-ビス〔(4-ヨードフェニル)ヘキサフルオ  
 ロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス  
 〔(3-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕ジ  
 フェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(4-ヨードフェ  
 30  
 ニル)オクタフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、  
 4, 4'-ビス〔(3-ヨードフェニル)オクタフルオ  
 ロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(4  
 -ヨードフェニル)デカフルオロペンチル〕ジフェニ  
 ルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-ヨードフェニル)デ  
 カフルオロペンチル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-  
 ビス〔(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェ  
 ニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、  
 4, 4'-ビス〔(3-トリフルオロメチルスルフォニ  
 ロキシフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエ  
 ーテル、4, 4'-ビス〔(4-トリフルオロメチルス  
 ルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕ジ  
 フェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-トリフルオ  
 ロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロ  
 プロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(4-  
 トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)オクタ  
 フルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス  
 〔(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニ  
 ル)オクタフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,  
 4'-ビス〔(4-トリフルオロメチルスルフォニロキ

シフェニル)デカフルオロペンチル〕ジフェニルエーテ  
 ル、4, 4'-ビス〔(3-トリフルオロメチルスルフ  
 ォニロキシ)デカフルオロペンチル〕ジフェニルエーテ  
 ル、4, 4'-ビス〔(4-メチルスルフォニロキシフ  
 ェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、  
 4, 4'-ビス〔(3-メチルスルフォニロキシフェニ  
 ル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、4,  
 4'-ビス〔(4-メチルスルフォニロキシフェニル)  
 ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,  
 4'-ビス〔(3-メチルスルフォニロキシフェニル)  
 ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,  
 4'-ビス〔(4-メチルスルフォニロキシフェニル)  
 オクタフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'  
 -ビス〔(3-メチルスルフォニロキシフェニル)オク  
 タフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビ  
 ス〔(4-メチルスルフォニロキシフェニル)デカフル  
 オロペンチル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス  
 〔(3-メチルスルフォニロキシ)デカフルオロペンチ  
 ル〕ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0029】また、上記モノマーp～s以外にも、例え  
 ば、o-ジクロロベンゼン、o-ジブプロモベンゼン、o  
 -ジヨードベンゼン、o-ジメチルスルフォニロキシベ  
 ンゼン、2, 3-ジクロロトルエン、2, 3-ジブプロモ  
 トルエン、2, 3-ジヨードトルエン、3, 4-ジクロ  
 ロトルエン、3, 4-ジブプロモトルエン、3, 4-ジヨ  
 ードトルエン、2, 3-ジメチルスルフォニロキシベン  
 ゼン、3, 4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、  
 3, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 4-ジ  
 ブプロモベンゾトリフルオライド、3, 4-ジヨードベン  
 ゾトリフルオライド、1, 2-ジブプロモ-3, 4, 5,  
 6-テトラフルオロベンゼン、4, 5-ジクロロフタル  
 酸無水物などを共重合させることができる。

【0030】ポリアリーレン中の繰り返し構造単位の割  
 合は、上記式(2)において、pが0～100モル%、  
 qが0～100モル%、rが0～100モル%、sが0  
 ～100モル%、好ましくは、pが50～100モル  
 %、qが0～50モル%、rが50～100モル%、s  
 が0～50モル%(ただし、p+q+r+s=100モ  
 ル%)である。

【0031】本発明に用いられるポリアリーレンを製造  
 する際に用いられる触媒は、遷移金属化合物を含む触媒  
 系が好ましく、この触媒系としては、①遷移金属塩およ  
 び配位子、または配位子が配位された遷移金属(塩)、  
 ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を  
 上げるために、「塩」を添加してもよい。

【0032】ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケ  
 ル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチル  
 アセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、  
 臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化  
 合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化

コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などを挙げることができる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

【0033】また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどを挙げることができるが、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

【0034】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属(塩)としては、例えば、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、臭化ニッケル2トリフェニルホスフィン、ヨウ化ニッケル2トリフェニルホスフィン、硝酸ニッケル2トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2'-ビピリジン、臭化ニッケル2, 2'-ビピリジン、ヨウ化ニッケル2, 2'-ビピリジン、硝酸ニッケル2, 2'-ビピリジン、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどを挙げることができるが、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2'-ビピリジンが好ましい。

【0035】このような触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガ、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることができるが、亜鉛、マンガが好ましい。これらの還元剤は、酸や有機酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0036】また、このような触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などを挙げることができるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0037】このような触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属(塩)が、上記モノマーp～sの総量1モルに対し、通常、0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルである。0.0001モル未満であると、重合反応が十分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。

【0038】このような触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

【0039】また、触媒系における還元剤の使用割合は、モノマーp～sの総量1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満であると、重合が充分進行せず、一方、100モルを超えると、得られるポリアリーレンの精製が困難になることがある。

【0040】さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーp～sの総量1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満であると、重合速度を上げる効果が不十分であり、一方、100モルを超えると、得られるポリアリーレンの精製が困難となることがある。

【0041】本発明で使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノ、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクタムなどを挙げることができ、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、充分に乾燥してから用いることが好ましい。

【0042】重合溶媒中における上記モノマーp～sの総量の濃度は、通常、1～100重量%、好ましくは5～40重量%である。

【0043】また、本発明のポリアリーレンを重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは50～80℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。なお、本発明に用いられるポリアリーレンのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、1,000～1,000,000である。

【0044】本発明に用いられるポリアリーレンのスルホン化物(スルホン化ポリアリーレン)は、スルホン酸基を有しない上記ポリアリーレンに、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記ポリアリーレンを、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる〔Polymer Preprint, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993); Polymer Preprints,

Japan, Vol. 42, No. 3, p. 736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492 (1993)〕。

【0045】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記ポリアリーレンを、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は、特に制限はないが、通常、-50~200℃、好ましくは-10~100℃である。また、反応時間は、通常、0.5~1,000時間、好ましくは1~200時間である。

【0046】このようにして得られる、上記ポリアリーレンのスルホン化物（スルホン化ポリアリーレン）中の、スルホン酸基量は、重合体を構成する単位p~sの1ユニットに対して、通常、0.05~2個、好ましくは0.3~1.5個である。0.05個未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方、2個を超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーになってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。

【0047】また、このようにして得られるポリアリーレンのスルホン化物（スルホン化ポリアリーレン）は、スルホン化前のベースポリマーの分子量が、ポリスチレン換算重量平均分子量で、1,000~1,000,000、好ましくは1,500~300,000である。1,000未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不充分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、1,000,000を超えると、溶解性が不充分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0048】本発明の重合体組成物中の（A）成分の割合は、（A）~（B）成分中に、5~90重量%、好ましくは5~75重量%〔（B）成分は95~10重量%、好ましくは95~25重量%〕〔ただし、（A）+（B）=100重量%〕である。（A）成分が5重量%未満の場合〔（B）成分が95重量%を超える場合〕、得られる複合膜の靱性が充分ではなく、一方、95重量%を超える場合〔（B）成分が5重量%未満の場合〕、得られる複合膜の高湿含水時の強度、耐クリープ性、ガス遮断性などが劣る。

【0049】（C）有機溶媒；本発明に用いられる（C）有機溶媒は、（A）~（B）成分の共通溶媒である。（C）有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、テトラヒドロフラン、シク

ロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルアミルケトン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、クロロホルム、塩化メチレンなどを挙げることができる。好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、N, N-ジメチルホルムアミド、エチルカルビトール、メチルカルビトールである。

【0050】本発明の重合体組成物は、上記（A）プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体と、（B）スルホン化ポリアリーレンと、（C）有機溶媒を含むが、組成物中における固形分濃度、すなわち、（A）~（B）成分の割合は、組成物中に、3~40重量%、好ましくは5~35重量%である。3重量%未満では、充分な厚さの塗膜が得られず、一方、40重量%を超えると、十分に流延せず、均一な塗膜が得られないことがある。

【0051】なお、本発明の重合体組成物は、上記（A）~（C）成分を主成分とするが、そのほか、必要に応じて添加剤を添加することができる。この添加剤としては、レベリング剤やシランカップリング剤などを挙げることができる。

#### 【0052】複合膜

本発明の重合体組成物を用い、例えば、プロトン伝導性に優れた複合膜（プロトン伝導膜）を製造するには、（A）~（B）成分を、（C）有機溶媒に溶解して、均質な溶液状の重合体組成物としたのち、基体上にキャストリングによりフィルム状に成形するキャストリング法などにより、フィルムを製造する方法が挙げられる。

【0053】ここで、本発明に使用される基体としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルム、ナイ

ロン6フィルム、ナイロン6、6フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどのプラスチックフィルムのほか、ガラス板などが挙げられ、好ましくはPETフィルム、ガラス板である。また、この基体となるプラスチックフィルム（板）の厚みは、通常、50～250μm、好ましくは75～200μmである。また、ガラス板では、1～5mmの厚みである。

【0054】上記キャスト法による製膜後、室温～200℃、好ましくは50～150℃で、5～180分、好ましくは5～120分、加熱・乾燥することにより、本発明の複合膜が得られる。乾燥は、常圧～真空中の条件が適用できる。また、加熱は、逐次昇温して処理してもよい。

【0055】なお、本発明の複合膜は、複合膜の形成工程中、あるいは得られた複合膜に、電子線を照射し、硬化処理することも好ましい手段である。

【0056】本発明において、基体上に形成された複合膜、あるいは、得られた複合膜に電子線を照射する方法としては特に制限はないが、例えば、下記の条件で行うことが好ましい。

①雰囲気：窒素、アルゴンまたは真空（中でも、窒素下がさらに好ましい。）

②温度：20～450℃（室温から照射ポリマーのガラス転移温度がさらに好ましい。）

③電子線量：5～200Mrad（10～150Mradがさらに好ましい。）

【0057】窒素、アルゴンまたは真空の雰囲気下で、電子線照射を行なうと、複合膜が酸化されず、十分な耐熱性、耐久性を得ることができる。温度は、20～450℃であれば、特に制限はないが、被照射ポリマーのガラス転移温度、もしくはこれより数10℃高い温度で行なえば、より効率的に硬化できる。電子線量が5～200Mradの範囲であると、ポリアリーレンのスルホン化物の分解を生起することなく、硬化反応を進行させることができる。5Mrad未満では、架橋に必要な照射エネルギーが得られず、一方、200Mradを超えると、ポリマーの一部が分解してしまうので、好ましくない。

【0058】本発明の重合体組成物より得られる複合膜（プロトン伝導膜）の乾燥膜厚は、通常、10～150μm、好ましくは20～80μmである。

【0059】本発明の重合体組成物より得られる複合膜（プロトン伝導膜）は、エラストマー状の（A）成分と、樹脂状の（B）スルホン化ポリアリーレンとが、溶液均質化を経て複合化されているので、プロトン伝導性を損なうことなく、ガス遮断性を維持しつつ、スルホン化ポリアリーレンのみからなる膜に比べて、強度的性質や靱性が改善される。したがって、本発明の複合膜は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝

達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の伝導膜に利用可能である。

#### 【0060】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

#### 【0061】重量平均分子量

スルホン化前のポリマーの重量平均分子量は、溶媒にテトラヒドロフラン（THF）を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

#### 【0062】スルホン化当量

得られたポリマーの水洗水が中性になるまで洗浄し、フリーの残存している酸を除いて、十分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF／水の混合溶剤に溶解し、フェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液にて滴定し、中和点から、スルホン化当量を求めた。

#### 【0063】引張強度

引張強度は、得られたフィルムの室温での引張試験によって測定した。

#### 弾性率

弾性率は、得られたフィルムの室温の引張試験の応力－歪曲線の引張初期の傾きから計算した。

#### 【0064】フィルム耐折性

耐折試験機を用い、屈曲回数166回／分、荷重200g、屈曲変形角度135°の条件で測定した。

#### 吸水率

室温で蒸留水に1時間フィルムを浸漬し、前後の重量変化から求めた。

#### 【0065】プロトン伝導度の測定

100％相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー（HYP4192A）を用いて、周波数5～13MHz、印加電圧12mV、温度20℃、50℃、100℃にてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて発振レベル12mVにて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

#### 【0066】ガス透過性

高真空法ガス透過試験機を用い、30℃の条件でのガス透過量を求め、単位時間、膜厚、圧力、面積に規格化した。

#### 【0067】実施例1

（A）成分として、市販のパーフルオロアルキルスルホン酸〔デュボン社製、商品名：ナフィオン（Nafion）〕5重量%の低級脂肪族アルコール／水（80／20重量比）溶液からなる溶液〔アルドリッチ（Aldrich）社製〕を用いた。一方、（B）成分として、重量平均分子量8.4万のポリ（4－フェノキシベンゾイ

ルー1、4-フェニレン)を濃硫酸でスルホン化したスルホン化物(繰り返し単位に対し、85モル%をスルホン化)の10重量%メタノール/水(80/20重量比)溶液を用いた。上記(A)成分の溶液と(B)成分の溶液とを、固形分比で25/75の重量組成比になるように配合し、この溶液を室温で攪拌し、混合して、均一溶液を調製した。得られた溶液は、淡黄色の透明溶液であった。なお、このときの均質溶液の固形分濃度は、8重量%であった。得られた溶液組成物を、ガラス基板上にフクターブレードを用いて流延し、80℃で15分、100℃で15分、150℃で30分、180℃で30分乾燥させて、膜厚30μmのしなやかな複合化フィルムを得た。得られた複合膜の評価結果を表1に示す。

#### 【0068】実施例2

実施例1で用いたポリアリーレンであるポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)の単独重合体の代わりに、重量平均分子量9.9万の、(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)の繰り返しユニット(A)と(ジフェニルメタノン-4,4'-ジイ

10

20

ル)の繰り返しユニット(B)からなる共重合体[共重合組成：(A)/(B)=90/10重量%]のスルホン化物の膜(膜厚30μm)の評価結果を表1に示す。

#### 【0069】比較例1

実施例1で用いたポリアリーレンであるポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)のスルホン化物の膜(膜厚30μm)の評価結果を表1に示す。

#### 【0070】比較例2

実施例2で用いたポリアリーレンである(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)の繰り返しユニット(A)と(ジフェニルメタノン-4,4'-ジイ

#### 【0071】比較例3

実施例1で用いた市販のパーフルオロアルキルスルホン酸の膜(デュボン社製、Nafion 112、膜厚50μm)の評価結果を表1に示す。

#### 【0072】

【表1】

	力学的性質			吸水率	プロトン	ガス透過
	引張強度	弾性率	フィルム		伝導度	性
	(MPa)	(GPa)	(回数)	(%)	(S/cm)	(水素)
						(Barrer)
実施例1	38	3.3	>1,000	23	0.06	2.0
実施例2	41	3.4	>1,000	24	0.06	1.8
比較例1	66	4.3	<200	25	0.07	0.98
比較例2	87	5.4	<500	30	0.07	0.89
比較例2	31	0.35	>1,000	15	0.05	4.4

#### 【0073】

【発明の効果】本発明の重合体組成物は、エラストマー状の(A)プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体と樹脂状の(B)スルホン化ポリアリーレンとが(C)有機溶媒により、溶液状態で均質化されているので、これより得られる複合膜は、プロトン伝導性を損なうことなく、ガス遮断性を維持しつつ、スルホン化ポリアリーレンのみからなる膜に比べて靱性を改善す

40

ることができる。したがって、本発明の複合膜は、伝導膜として、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、かつ基板、電極に対する密着性が優れ、脆くなく強度において優れており、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などの伝導膜として利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 9 D	165/00	C 0 9 D	165/00
H 0 1 B	1/06	H 0 1 B	1/06
	1/12		1/12
H 0 1 G	9/025	H 0 1 G	9/00
	9/028		9/02
			A
			Z
			3 0 1 G
			3 3 1 G

F ターム (参考) 4J002 BD15W CE00X GD01 GQ00  
 4J032 CA04 CB03 CC01 CD02 CE03  
 CF03 CG06  
 4J038 CD121 CD122 DC001 DC002  
 GA02 GA09 GA12 GA13 MA06  
 MA09 NA08 NA11 NA20 PB09  
 PC03 PC08  
 5G301 CA30 CD01